Ueber

Nitroxylol und Nitroxylolsulfonsäure.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

W. Harmsen.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0156

Nachdem durch die Untersuchungen des Herrn Professor Jacobsen[1]) festgestellt ist, dass das Rohxylol des Theeroels ein Gemisch von allen drei Dimethylbenzolen mit bedeutenden Mengen von Terpenen und Paraffinen ist, sind zahlreiche Derivate, namentlich des Metaxylols, welches den Hauptbestandtheil des käuflichen Kohlenwasserstoffes ausmacht, rein dargestellt und ausführlich — auch hinsichtlich ihrer Constitution — untersucht worden. Ich erinnere nur an die Sulfonsäuren, die Hydroxylderivate, die Substitutionsproducte derselben und an die Bromderivate. Ganz ausgeschlossen blieben bis jetzt die Nitroproducte, zu deren Kenntniss diese Arbeit einen Beitrag liefern soll.

Die bis jetzt erschienenen Abhandlungen über Nitroxylole gehen sämmtlich von dem käuflichen Xylol, also von einem Gemisch der verschiedensten Körper aus; es ist also klar, dass die Resultate dieser Arbeiten keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Beilstein,[2]) der ja überhaupt eine grosse Reihe von Xylolderivaten hergestellt hat, erhielt ein Mononitroxylol durch Auflösen des bei 140° siedenden Antheils des Steinkohlentheeroels in stark rauchender Salpetersäure. Das mit Wasser und Kalilauge abwechselnd gewaschene Product siedete bei 240°; es war jedoch nicht unzersetzt flüchtig. Deumelandt[3]) wies nun nach, dass die Explosionen, welche zum Schluss des Fractionirens auftreten, auf die Gegenwart von Dinitroxylol zurückzuführen seien; das reine Nitro-

[1]) Jacobsen, Berl. Berichte. X, S. 1010.
[2]) Beilstein, Ann. Chem. 133, 45.
[3]) Deumelandt, Zeitschrift f. Chemie. 1866, 21.

xylol, welches durch Destilliren im Dampfstrom von dem Dinitroxylol getrennt wurde, siedet ohne Zersetzung constant bei 240°. Luhmann[1]) endlich und Fittig[2]) stellten die höheren Nitroxylole und ihre Reductionsproducte her, der letztere in der Absicht, sie mit den entsprechenden Derivaten des synthetischen Dimethylbenzols zu vergleichen. Endlich erhielt Wroblevsky[3]) ein festes Nitroxylol, indem er das Acetxylidin nitrirte und nach Griess's Methode die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte. Er beschreibt es als einen bei 67° schmelzenden und bei 255° siedenden Körper.

Zur Darstellung und Beschreibung des reinen Nitroxylols benutzte ich ein Metaxylol, welches aus zweimal umkrystallisirter α Metaxylolsulfonsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhalten war, und welches folglich von jeder Verunreinigung absolut frei war. Es wurde nun tropfenweise in der dreifachen Menge stark rauchender Salpetersäure unter beständigem Umschwenken des Gefässes gelöst. Wenn man vorsichtig, ziemlich langsam das Xylol eintröpfeln lässt, das Gefäss — am besten benutzt man eine Erlenmeier'sche conische Kochflasche — durch Eiswasser gut gekühlt und besonders alle fünf Minuten die Mischung einige Zeit stehen lässt, bis die erwärmte Salpetersäure wieder auf 0° abgekühlt ist, so lässt sich die Bildung von Dinitroxylol fast vollständig vermeiden. Die ganze Masse wurde nun abwechselnd mit Wasser und Kalilauge wiederholt geschüttelt und dann im Wasserdampf destillirt, bis keine Tropfen mehr übergingen. Das im Scheidetrichter von dem Wasser getrennte Nitrometaxylol wird über Chlorcalcium getrocknet und nun in einem langsamen Strom von gut getrockneter Kohlensäure vorsichtig destillirt. Die Temperatur steigt schnell auf 237°, bei 238° geht der grösste Theil über und erst gegen das Ende der Operation steigt die Hitze

[1]) Luhmann, Ann. Chem. 144, S. 274.
[2]) Fittig, Ann. Chem. 147, S. 15.
[3]) Wroblevsky, Berl. Berichte. 10, S. 1248.

bis auf 245° (uncorrigirt), wo dann sämmtliches Nitroxylol bis auf einen geringen, schmierigen Rückstand übergegangen ist. Das Destillat findet nun bei öfter wiederholtem Fractioniren constant bei 238° (corrig. 243°—244°), jedoch steigt gegen Ende der Operation die Temperatur bis auf 241° (corrig. 247°).

Das so erhaltene Mononitroxylol war eine hellgelbe Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von angenehmem Bittermandelgeruch, welcher besonders rein in dem überdestillirten Wasser auftrat. Es siedet bei 243°—244° und wird selbst bei —20° nicht fest, sondern nur dickflüssig; mit Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar. Die letzten Tropfen, welche getrennt aufgefangen wurden, erstarrten ebenfalls nicht in der Kältemischung; es war also nichts von einem zweiten, isomeren Nitroxylol aufzufinden gewesen.

Aus dem mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen Antheil des Nitrirungproductes liess sich durch siedenden Alkohol eine nicht unbedeutende Menge des festen Dinitroxylols ausziehen, welches beim Erkalten in dunkelbraun gefärbten Tafeln auskrystallisirte. Die Farbe änderte sich selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren kaum, als es dagegen aus siedendem Toluol sich ausschied, blieb der grösste Theil der Schmieren gelöst; der Rest derselben liess sich aber durch Pressen zwischen etwas erwärmten Fliesspapier vollständig entfernen. Jetzt krystallisirte es aus siedendem Alkohol in grossen, hellgelben Tafeln, welche bei 93° (uncorr.) schmelzen. Das aus der Mutterlauge durch Eindampfen zur Trockne erhaltene Product zeigte denselben Schmelzpunkt; ebenso wenig veränderte sich derselbe beim Umkrystallisiren. Es war also auch hier nichts von verschiedenen Nitroxylolen zu bemerken gewesen. Luhmann[1]) giebt für das Dinitroxylol den Schmelzpunkt 92°, Fittig[2]) überein-

[1]) Luhmann, Ann. Chem. 144, 274.
[2]) Fittig, Ann. Chem. 147, S. 16.

stimmend mit mir 93° an. Die von dem letzteren Chemiker hieraus abgeleiteten Derivate, wie Trinitroxylol, Nitroxylidin, Xylendiamin und andere wurden aus diesem Grunde von mir nicht weiter untersucht.

Zur Ermittelung der Stellung der Nitrogruppe im Nitroxylol ergab sich ein äusserst einfacher Weg in der Ueberführung der Nitrogruppe in das Hydroxyl. Metaxylenole sind von Herrn Professor Jacobsen[1]) zwei isomere hergestellt worden. Das von der Stellung 1. 3. 4. ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt selbst bei —20° noch nicht. Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure bilden sich zwei Sulfonsäuren, welche sich als Baryumsalze leicht trennen lassen. Das schwerer lösliche von den beiden krystallisirt in schönen Tafeln, welche scharf ausgeprägte rechte Winkel zeigen. Das Tribrom-αxylenol bildet sich beim Behandeln des Xylenols mit überschüssigem Brom; es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 178° schmelzen. Ferner ist das αXylenol ausgezeichnet durch die schönen Färbungen, welche es mit Eisenchlorid hervorruft. Die übrigen Xylenole sind sämmtlich fest, die Baryumsalze der Sulfonsäuren sind nicht besonders ausgezeichnet und die Tribromderivate haben mehr oder weniger abweichende Schmelzpunkte.

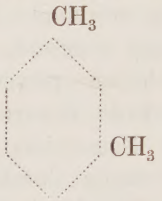
Das Nitroxylol wurde nun durch Kochen mit Zinn und Salzsäure in das Metaxylidin übergeführt; die Reduction ging äusserst leicht vor sich. Beim Erkalten krystallisirt, wie schon Deumelandt angiebt, in schönen Nadeln das Doppelsalz: salzsaures Xylidin — Chlorzinn, welches abgesaugt und durch Kalihydrat zersetzt wurde. Die freie Base destillirte im Dampfstrome sehr leicht über; sie bildet farblose, oelige Tropfen, welche den widerlichen Geruch der aus Nitroproducten reducirten Aminbasen zeigen. Das Destillat wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und eingedampft. Beim Erkalten der ziemlich concentrirten Lösung schied sich das

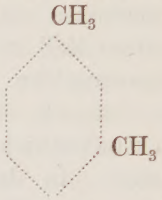
[1]) Jacobsen, Berl. Berichte. XI, S. 24.

schwefelsaure Xylidin in schwach röthlich gefärbten Blättchen aus. Das getrocknete Salz wurde genau gewogen und mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass die Menge nicht genügte, sämmtliches Salz zu lösen. Nun wurde tropfenweise eine mässig verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali in der Menge zugesetzt, dass etwas Xylidin unangegriffen zurückbleiben musste. Darauf wurde das Gemisch im Wasserbade erwärmt, wo eine starke Stickstoffentwicklung die Zersetzung des Diazoxylols anzeigte. In der That wurde durch Destilliren der noch immer stark sauren Flüssigkeit im Wasserdampfstrom eine bedeutende Menge eines oeligen Productes erhalten, welches schon durch den Geruch als ein Phenol erkannt wurde. Es war bei gewöhnlicher Temperatur dünnflüssig, brach das Licht sehr stark und begann bei -15^0 dickflüssig zu werden, ohne bei -20^0 erstarrt zu sein. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine schwache, aber rein blaue Färbung, welche durch Alkohol in grün überging; die alkoholische dagegen eine intensiv smaragdgrüne Färbung, welche durch einen genügenden Wasserzusatz wieder blau wurde. Hierdurch wurde das so erhaltene Phenol als das αXylenol des Herrn Professor Jacobsen erkannt. Um dies näher zu constatiren, wurde ein Theil in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Beim Erkalten schied sich zuerst das schöne in quadratischen Tafeln krystallisirende Salz der ersten Xylenolsulfonsäure aus; später folgten die sich als Salzhaut abscheidenden Nadeln des Baryumsalzes der zweiten Sulfonsäure. Ein anderer Theil des Xylenols wurde mit überschüssigem, trocknem Brom behandelt, das Gemisch eine Nacht stehen lassen und dann auf dem Wasserbade das freie Brom abgedampft. Aus Alkohol krystallisirten beim Erkalten lange Nadeln, welche genau den Schmelzpunkt 178^0 zeigten.

Mein Xylenol stimmte also in seinen sämmtlichen Eigenschaften, wie in denen seiner Derivate vollständig

mit dem α Xylenol des Herrn Professor Jacobsen überein und folglich muss das flüssige Nitroxylol dieselbe Stellung haben, wie das α Xylenol. Diesem aber kommt die Stellung 1. 3. 4. zu, die damit auch für das Nitroxylol erwiesen ist.





Weiter unten wird dieselbe Stellung auch durch eine andere Speculation nachgewiesen. Es möge noch erwähnt werden, dass weder beim Destilliren des Xylidins, noch des Xylenols irgend eine zweite, feste Modification beobachtet werden konnte. Ebenso zeigten die Tribromxylenole, welche durch Krystallisation aus den letzten Mutterlaugen erhalten wurden, ganz genau denselben Schmelzpunkt. Auch hierdurch ist also erwiesen, dass sich beim Nitriren des Metaxylols nur ein einziges Mononitroxylol bildet.

Nitrometaxylolsulfonsäure.

Die einzige Mittheilung, welche sich auf eine derartige Säure bezieht, finden wir in den Beilstein'schen Arbeiten;[1]) sie besteht in einigen Zeilen, in denen ganz kurz die Darstellung beschrieben wird. Meine Arbeit war nun darauf gerichtet, die beiden Nitroxylolsulfonsäuren, welche sich beim Behandeln des flüssigen Nitroxylols mit Schwefelsäure und beim Nitriren der α Metaxylolsulfonsäure bilden, genau zu beschreiben. Im Identitätsfalle wäre die Stellung der Nitro- und der Sulfogruppe sofort bestimmt, während im Falle der Verschiedenheit eine besondere Ortsbestimmung hätte angestellt werden müssen.

---

[1]) Beilstein, Ann. Chem. 144, 272.

Reines Nitroxylol wird bei mässigem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure von dieser zu einer dunkler gefärbten Masse aufgelöst; es scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser vollständig wieder aus. Erhitzt man dagegen das Gemenge über 100°, so tritt sehr schnell Verkohlung ein. Auch von rauchender Schwefelsäure wird es in der Kälte sehr wenig angegriffen. Als ich dagegen das Gemisch zwei Tage lang im Wasserbade auf eine Temperatur erwärmte, welche 70° nicht überstieg, wurde eine Probe von Wasser vollständig aufgelöst. Ein Versuch, die gebildete Sulfonsäure durch einen geeigneten Wasserzusatz zur Krystallisation zu bringen, gelang nicht, selbst bei —10° hatte sich nichts ausgeschieden. Es wurde daher die mit vielem Wasser verdünnte Nitroxylolsulfonsäure mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die siedende Lösung des Kalksalzes von dem Gyps durch Coliren und Pressen getrennt und die Flüssigkeit eingedampft. Die mässig concentrirte Lösung hatte ein dunkles Ansehen, nach längerem Kochen mit Thierkohle dagegen erhielt sie eine schön weingelbe Färbung. Aus der ziemlich weit eingedampften Flüssigkeit schied sich bei vorsichtigem Erkalten ein Salz in grossen, gekreuzten Prismen ab; es waren aber auch kleine Mengen eines in achteckigen Tafeln krystallisirten Salzes zu bemerken. Aus der Mutterlauge wurde nur die prismatische Verbindung erhalten, es zeigte sich keine Spur eines anderen Körpers. Es wurde der Versuch gemacht, die beiden Salze von einander durch Krystallisation zu trennen; jedoch war der Unterschied in den Löslichkeiten zu gering, so dass auf diese Weise kein Resultat erhalten werden konnte. Die Trennung gelang jedoch durch Schlämmen, da die blätterartigen Tafeln sich bedeutend langsamer absetzten, als die compacteren Prismen. Als nach viermaligem Schlämmen und Krystallisiren das Salz endlich rein erhalten wurde, erwies es sich jedoch bei der Analyse als das Magnesiumsalz derselben Säure, welches durch eine geringe Verunreinigung

des kohlensauren Kalkes entstanden war. Es hatte sich, da ausser dem prismatischen Salz nichts anderes in dem Reactionsproduct aufzufinden gewesen war, also auch nur eine Säure gebildet. Das Salz aber wurde durch die Analyse als das Kalksalz der Nitrometaxylolsulfonsäure erkannt.

Nitrometaxylolsulfonsaures Calcium.

$(C_6 H_2. (CH_3)_2. NO_2. SO_3)_2 Ca + 6H_2 O.$

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildet es schöne, glasglänzende und fast farblose Prismen, welche eine ausgeprägte Neigung haben, sich zu kreuzen und Verwachsungen einzugehen. Es bildet leicht übersättigte Lösungen, so dass es bei der geringsten Bewegung aus der bereits völlig abgekühlten Lösung in kleinen Nadeln ausfällt. Bei 18,5° löst es sich in 16,1 Theilen Wasser, in siedendem aber ist es viel leichter löslich. Ueber gebranntem Kalk und Schwefelsäure verwittert es, indem es 4 aeq. Wasser verliert.

0,4445 grm. verloren bei 150° — 160° 0,0797 grm. Wasser und gaben beim Glühen des gefällten Oxalats 0,0437 grm. Ca O.

Gefunden 17,93% $H_2 O$, berechnet für $6H_2 O$ 17,76 %
„ 6,86% Ca, „ 6,58 % Ca.

Nitrometaxylolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H_2 (CH_3)_2. NO_2. SO_3 Na + H_2 O.$

Es wurde aus dem Kalksalz durch genaues Fällen mit Natriumcarbonat erhalten und krystallisirt in schönen, seideglänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem dagegen sehr leicht löslich.

0,2975 grm. verloren bei 150° — 160° 0,0205 grm. H_2O.

Gefunden 6,89 %, berechnet für $1H_2O$: 6,64 %.

Nitrometaxylolsulfonsaure Magnesia.

$(C_6 H_2. (CH_3)_2. NO_2. SO_3)_2 Mg. + 9H_2O.$

Es wurde aus dem Kalksalz durch Fällen mit schwefelsaurer Magnesia erhalten und bildet ziemlich schwer lös-

liche, achteckige Tafeln, welche mit dem oben beschriebenen, als Nebenproduct erhaltenen Magnesiumsalz vollständig identisch sind.

0,1990 grm. verloren bei 160° 0,0490 grm. H_2O und
0,2774 „ gaben 0,0505 grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Gefunden 24,87 % H_2O, berechnet für $9H_2O$: 25,08 %
„ 3,93 % Mg., „ 3,72 %.

Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes gab mit keiner Lösung eines Schwermetalles einen Niederschlag, mit Ausnahme eines schwach basischen Bleiacetats. Der weisse, käsige Niederschlag war in der Wärme löslich; beim Erkalten schieden sich dann milchweisse Haufen eines undeutlich krystallisirten, basischen Bleisalzes aus.

Nachdem wir durch die Beschreibung der Salze die Säure, welche sich beim Behandeln des flüssigen Nitroxylols mit Schwefelsäure bildet, genügend charakterisirt haben, wenden wir uns jetzt zum Nitriren der α Metaxylolsulfonsäure, um womöglich eine zweite, von der oben beschriebenen verschiedene Nitrometaxylolsulfonsäure zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde käufliches Xylol durch etwas Schwefelsäure von den Terpenen befreit und dann in englischer Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die von dem unangegriffenem Paraxylol und von den Paraffinen getrennten Sulfonsäuren des Meta- und Ortho-Xylols werden durch einen geeigneten Zusatz von grossen Eisstücken in die Verdünnung gebracht, dass durch einige hineingeworfene Krystalle von α Metaxylolsulfonsäure die ganze Masse erstarrt. Die von der gelöst bleibenden Orthoxylolsulfonsäure durch Absaugen getrennte Metaxylolsulfonsäure besteht nun freilich aus zwei Isomeren; doch ist die von der Stellung 1. 2. 3. in so äusserst geringer Menge vorhanden, dass sie leicht vollständig vernachlässigt werden kann.

Dieser Krystallbrei wurde nun mit etwas Schwefelsäure versetzt, und dann in einer Porcellanschale mit starker Salpetersäure behandelt. Das Gemenge erwärmt sich nicht

sehr stark, und die Einwirkung geht in der Kälte sogar recht langsam vor sich; wird es dagegen auf dem Wasserbade erwärmt, so zeigt die Farbenveränderung schon die Bildung von Nitroproducten an. Man kann nun den grössten Theil der Salpetersäure durch Abdampfen entfernen, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen. Ich habe diesen Weg eingeschlagen, weil die Salpetersäure als Kalksalz sehr hinderlich ist, und bei früheren, analogen Versuchen die Orthonitroparatoluolsulfonsäure ebenfalls beim Erwärmen mit Salpetersäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure nicht angegriffen wurde.

Die rohe Nitrometaxylolsulfonsäure wird nun in vielem Wasser gelöst, von dem ausgeschiedenen Nitroxylol durch Filtriren getrennt und das Filtrat mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Von dem ausgeschiedenen Gyps wird die Lösung durch Coliren und Pressen getrennt und nun eingedampft. Filtrit man nun heiss von dem durch das Eindampfen ausgeschiedenen Gyps, so scheidet sich beim Erkalten ein prismatisches Kalksalz ab, welches mit dem oben beschriebenen in allen Einzelheiten übereinstimmt.

Nitrometaxylolsulfonsaures Calcium.

$(C_6 H_2 . (CH_3)_2 . NO_2 . SO_3)_2 Ca + 6H_2 O$.

Es bildet wie das oben beschriebene Salz hellgelbe, schön sich kreuzende Prismen; es löst sich bei 18,5° in 15,9 Th. Wasser, bildet ebenfalls leicht übersättigte Lösungen und verliert über gebranntem Kalk 4 aeq. Wasser, wobei es verwittert.

0,3017 grm. verloren bei 150°—160° 0,0542 grm. Wasser und 0,3543 grm. wasserfreies Salz gaben nach dem Glühen des gefällten Calciumoxalats 0,0420 grm. Ca O.

Gefunden 17,96%, berechnet für $6H_2 O$: 17,76% $H_2 O$
„ 8,27%, „ „ 8,00% Ca.

Nitrometaxylolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H_2 . (CH_3)_2 . NO_2 . SO_3 Na + H_2 O$.

Aus dem Kalksalz durch genaues Ausfällen mit Natriumcarbonat erhalten. Krystallisirt in seideglänzenden, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln.

0,2720 grm. verloren bei 160° 0,0185 grm. H_2O.

Gefunden 6,43 %, berechnet für $1H_2 O$ 6,58 % $H_2 O$.

Nitrometaxylolsulfonsaure Magnesia.

$(C_6 H_2 . (CH_3)_2 NO_2 . SO_3)_2 Mg + 9H_2O$.

Aus dem Kalksalz durch Fällen mit schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es krystallisirt in achteckigen, ziemlich schwer löslichen Tafeln.

0,1946 grm. wasserfreies Salz gaben 0,0455 grm. pyrophosphorsaure Magnesia und 0,2925 grm. verloren bei 160° 0,0745 grm. H_2O.

Gefunden 5,07 %, berechnet 4,96 % Mg.

„ 25,47 %, „ für $9H_2 O$ 25,08 %.

Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes verhielt sich gegen die Schwermetalle ebenso wie das oben beschriebene Natriumsalz; besonders war der Niederschlag, welcher durch ein schwach basisches Bleiacetat erhalten wurde, vollständig mit dem oben beschriebenen identisch.

Die freie Säure wurde aus dem Kalksalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten. Die von dem ausgeschiedenen Gyps abfiltrirte Lösung wurde stark eingedampft, der Rückstand mit verdünntem Alkohol behandelt und die nunmehr gypsfreie Lösung zur Krystallisation eingeengt. Bei grosser Concentration schied sich die Nitrometaxylolsulfonsäure als ein äusserst zerfliesslicher Brei von feinen Nadeln ab. Eine Reihe von Versuchen, sie aus verdünnter Schwefelsäure zu krystallisiren, führte zu keinem Resultate, selbst nicht, als die einzelnen Proben auf $-10°$ bis $-15°$ abgekühlt wurden. In Alkohol und Aether war die Säure ebenso leicht löslich, wie in Wasser. Ein vorzügliches und in mancher

Weise interessantes Resultat wurde jedoch erhalten, als zu der wässerigen, ziemlich verdünnten Lösung etwas mehr als das gleiche Volum concentrirter Salpetersäure zugesetzt wurde. Bei schnellem Erkalten füllt sich bald das ganze Gefäss mit feinen Nadeln. Wird der Brei nun durch Erwärmen wieder gelöst und die Lösung im Wasserbade langsam erkalten lassen, so scheiden sich schöne, lange Nadeln ab, welche auf einer Thonplatte ausgebreitet in einem Exsiccator über gebranntem Kalk alle adhärirende Salpetersäure verlieren. Auf diese Weise dargestellt, bildet die

Nitrometaxylolsulfonsäure

$C_6 H_2 . (CH_3)_2 . NO_2 . SO_3H$

glänzende, lange Nadeln, welche an der Luft ziemlich leicht zerfliessen und sich in Wasser, Alkohol, Aether und concentrirter wie verdünnter Schwefelsäure äusserst leicht lösen. Sie schmelzen bei 122° ohne Zersetzung und enthalten kein Krystallwasser.

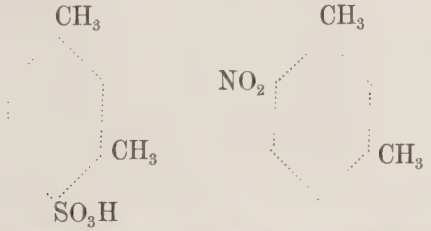
0,2760 grm. sättigten 12,1 ccm.
0,1152 grm. „ 4,85 ccm. } $^1/_{10}$ Na OH.

berechnet auf die wasserfreie Säure 11,95 ccm. und 4,99 ccm.

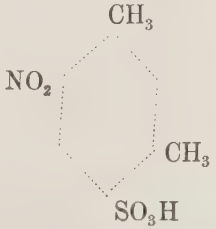
Die freie Säure ist in verdünnter Salpetersäure so schwer löslich, dass sie nicht allein aus ihren verdünnten, wässerigen Lösungen, sondern auch aus denen ihrer Salze durch einen geeigneten Zusatz von concentrirter Salpetersäure fast vollständig ausgefällt werden kann. Zufällig war von einer früheren Arbeit her etwas Orthonitroparatoluolsulfonsäure in meinem Besitz. Ein entsprechender Versuch, der mit ihr angestellt wurde, ergab auch für diese, sonst ebenfalls sehr zerfliessliche Säure ein unerwartet günstiges Resultat. Es hat immerhin ein gewisses Interesse, zu sehen, dass sich die Nitrosulfonsäuren gegen verdünnte Salpetersäuren ebenso verhalten, wie die Sulfonsäuren gegen verdünnte Schwefelsäure. Dagegen haben die Sulfonsäuren bei Gegenwart der Nitro-

gruppe ihr Verhalten gegen Schwefelsäure vollständig eingebüsst.

Wenn wir nun die Säuren vergleichen, welche wir aus Nitroxylol durch Einführen der Sulfogruppe und aus α Metaxylolsulfonsäure durch Nitriren erhalten haben, so finden wir eine so vollständige Uebereinstimmung ihrer Salze in Bezug auf sämmtliche Eigenschaften, wie Krystallform, Wassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse, dass wir die beiden Säuren als identisch betrachten müssen. Hierin haben wir aber auch einen Umstand, welcher uns die Stellungsverhältnisse erkennen lässt. Ich erhielt die Säure aus Nitroxylol durch Behandeln mit Schwefelsäure; für das Nitroxylol habe ich oben die Stellung 1. 3. 4. nachgewiesen. Ferner entstand sie beim Nitriren der α Metaxylolsulfonsäure, welcher ebenfalls die Stellung 1. 3. 4. zukommt. Es muss daher dieser Nitroxylolsulfonsäure die Stellung 1. 3. 4. 6. zukommen.



Da die Säure sich aus beiden Verbindungen bildet, muss ihr folgende Formel zukommen:



Zu gleicher Zeit ist durch diese Arbeit

1) an und für sich, ohne Bezugnahme auf die Stellung des α Xylenols, für die Nitrometaxylolsulfonsäure die Stellung 1. 3. 4. 6. bewiesen.

2) liegt darin auch ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Stellung 1. 3. 4., welche Jacobsen für die α Metaxylolsulfonsäure und damit auch für das flüssige Xylenol nachgewiesen hat.

In dem Nitroxylol und in der α Metaxylolsulfonsäure liegen die Nitro- und die Sulfo-Gruppe entschieden an Orten, welche in Bezug auf die beiden Methylgruppen vollständig gleichwerthig sind; denn sie liefern durch einfache Reactionen ein und dasselbe Xylenol. In meiner Nitrometaxylolsulfonsäure sind nun die beiden Gruppen so an den Ring gebunden, dass sie ebenfalls unter einander vollständig gleichwerthig sind. Ich erhielt sie ja aus

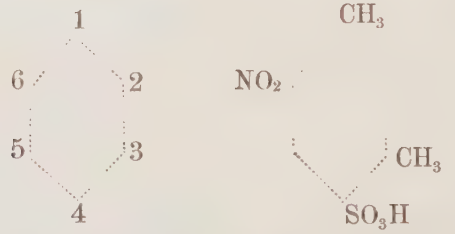
$C_6 H_3 . CH_3 . CH_3 . NO_2$ durch Einführen von SO_3H und aus $C_6 H_3 . CH_3 . CH_3 . SO_3H$ durch Einführen von NO_2.

Es sind also die beiden Säuren

$C_6 H_2 . CH_3 . CH_3 . NO_2 . SO_3 H$ und

$C_6 H_2 . CH_3 . CH_3 . SO_3H . NO_2$

vollständig identisch. Die Nitro- und die Sulfo-Gruppe liegen also in der Nitroxylolsulfonsäure entschieden an gleichwerthigen Stellen, da sie ohne Einfluss auf die Natur der Säure vertauscht werden können. Solche symmetrische Orte giebt es für die Metastellung, welche wir für das Metaxylol anzunehmen gezwungen sind, nur ein Paar, nämlich 4 und 6, und an diesen beiden Stellen müssen daher auch die beiden eingetretenen Atomgruppen liegen.



Nachdem aber diese Stellung nachgewiesen ist, ist für die α Metaxylolsulfonsäure und das flüssige Nitrometaxylol die Stellung 1. 3. 4. (identisch mit 3. 1. 6.)

durchaus erforderlich, und damit auch für das flüssige Xylenol, welches sich ja aus beiden ableitet.

Interessant ist hier wieder die ungemeine Regelmässigkeit, mit welcher eintretende Atome oder Atomgruppen zu den Methylgruppen stets die Para- und Ortho-Stellung einnehmen, während sie an die Metastellung nur durch Umwege gebracht werden können. Um zuerst die Xylolderivate zu nennen, erwähne ich: Metaxylolsulfonsäuren: 1. 3. 4. und 1. 2. 3.; die von der Stellung 1. 3. 5. ist noch nicht bekannt; Bromxylol: 1. 3. 4.; Dibromxylol: 1. 3. 4. 6.; Bromxylolsulfonsäure: 1. 3. 4. 6.; Dibromxylolsulfonsäure: 1. 2. 3. 4. 6.; Nitroxylol: 1. 3. 4.; Nitroxylolsulfonsäure: 1. 3. 4. 6. Bei allen diesen Derivaten sehen wir stets die Para- und die Ortho-Stellung eingenommen, mit besonderer Vorliebe die Stellung 4., welche gewissermassen die beiden verschiedenen Stellungen in sich vereint. Ich erlaube mir, eine Zusammenstellung der Toluolderivate beizufügen.

	Ortho.	Meta.	Para.
Chlortoluol.	Nicht durch directe Einwirkung hergestellt.	Sämmtlich nicht auf directem Wege darstellbar.	Aus Toluol und Chlor.[1])
Bromtoluol.	Aus Toluol u. Brom.[2])	—	Aus Toluol und Brom.[2])
Nitrotoluol.	Aus Toluol u. Salpetersäure.[3])	—	Aus Toluol und Salpetersäure.[3]) [4])
Toluolsulfonsäuren.	Aus Toluol u. Schwefelsäure.[6]) [7])	—	Aus Toluol und Schwefelsäure.[5]) [6])

Ein schönes Beispiel bilden auch die Nitrotoluolsulfonsäuren, welche durch directe Einwirkung von Salpeter-

[1]) Deville, Ann. Chem. 44, 307. [2]) Derselbe, Annal. 154, 293. [3]) Beilstein, Annal. 155, 1. [4]) Deville, Annal. 44, 306. [5]) Derselbe, Annal. 44, 306. [6]) Wolkow, Zeitschrift für Chemie. 1870, 321. [7]) Engelhart, Zeitschrift. 1869, 615.

säure auf die rohe Toluolsulfonsäure entstehen. Sie haben beide nämlich die Stellung 1. 2. 4.,

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{2}{NO_2}.\ \overset{4}{SO_3H} \text{ und } C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{2}{SO_3H}.\ \overset{4}{NO_2}.$$

Umgekehrt ist dagegen das Verhalten eintretender Gruppen den Carboxylen gegenüber; hier nehmen sie fast ausschliesslich die Metastellung ein. So bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Isophtalsäure nur die Sulfonsäure von der Stellung 1. 3. 5., während die übrigen durch Oxydation der betreffenden Xylolverbindungen hergestellt wurden. Dieselbe Regelmässigkeit finden wir bei den Benzoesäurederivaten, über die ich ebenfalls eine kleine Tabelle anschliesse.

	Ortho.	Meta.	Para.
Chlorbenzoesäure.	Nicht durch directe Einwirkung darstellbar.	Aus Benzoesäure.[1])	Nicht durch directe Einwirkung darstellbar.
Brombenzoesäure.		Aus Benzoesäure u. Brom.[2])	
Jodbenzoesäure.	—	Aus Benzoesäure u. Jodsäure.[3])	—
Sulfobenzoesäure.	—	Aus Benzoe- und Schwefelsäureanhydrid.[4])	—

Auch hier sehen wir die Regelmässigkeit, welche hervorzuheben meine Absicht war; jedoch treten einige Ausnahmen auf. So bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure alle drei Isomeren, nach Fittica sogar fünf verschiedene Mononitrobenzoesäuren; es ist jedoch von Ladenburg und von Claus nachgewiesen, dass die letztere Angabe nur auf Beschreibung von unreinen Substanzen beruht. Endlich behauptet Remsen[5]) dass bei der Ein-

[1]) Beilstein, Annal. 133, 239. [2]) Herzog, Annal. 55, 12.
[3]) Peltzer, Annal. 136, 194. [4]) Mitscherlich, Pogg. Annal. 32, 227.
[5]) Remsen, Zeitschrift. 1871, 199.

wirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoesäure neben Metasulfobenzoesäure auch die entsprechende Paraverbindung gebildet werde. Aber er selbst giebt schon an, dass es ihm nur ein einziges Mal gelungen sei, dieses Resultat zu erhalten; selbst bei genauer Wiederholung seiner Versuche hat er nie wieder die Paraverbindung bei dieser Einwirkung erhalten. Wenn wir nun die Leichtigkeit, mit welcher sich die beiden Säuren trennen lassen — das saure metasulfobenzoesaure Baryum löst sich in 30 Theilen, das entsprechende Salz der Paraverbindung in 850 Theilen Wasser, — und besonders die grosse Verschiedenheit in der Krystallform in's Auge fassen, so müsste uns, falls wir, wie Remsen, den einmaligen Versuch als richtig betrachten, doch sehr wundern, dass zahlreiche Beobachter, wie Mitscherlich, Fehling, Limpricht, Uslar und manche andere nie die Nadeln, welche als schwerer löslich doch zuerst auftreten würden, beobachtet haben. Stets beschreiben sie als saures sulfobenzoesaures Baryum nur die rhomboederähnlichen, triklinen Krystalle des Salzes der Metaverbindung. Ich selbst habe zahlreiche Versuche hierüber angestellt und habe Schwefelsäure in den verschiedensten Weisen auf Benzoesäure einwirken lassen.[1]) Stets erhielt ich als einziges Product Metasulfobenzoesäure. Nie habe ich das charakteristische saure Baryumsalz der Parasulfobenzoesäure, nie unter den Producten der Kalischmelze neben vollständig reiner Oxybenzoesäure (Sm. 200°) irgend einen anderen Körper, mit Ausnahme geringer Mengen von phenolartigen Schmieren beobachtet. Ich

[1]) Hierbei gelang es mir, eine neue, ungemein einfache Methode zur Darstellung der Benzoeschwefelsäure aufzufinden. Man erhitzt Benzoesäure mit dem gleichen Gewicht englischer Schwefelsäure auf 225° — 230°; die erkaltete Masse erstarrt durch einen geringen Wasserzusatz zu einem Krystallbrei. Die abgesaugte Metasulfobenzoesäure kann man entweder in bekannter Weise in das saure Baryumsalz, ein sehr schönes Präparat, überführen, oder direct durch Uebersättigen mit kohlensaurem Kali in das Kaliumsalz verwandeln, welches man zur Darstellung von reiner Oxybenzoesäure verwendet.

nehme daher keinen Anstand, die Remsen'sche Beobachtung als auf einem Fehler beruhend zu erklären.

Wir sind nun zwar noch nicht im Stande, einen Grund für die Regelmässigkeit, welche wir soeben nachzuweisen versuchten, anzugeben; aber wir können diesen Umstand doch immerhin als eine Gesetzmässigkeit von fast allgemeiner Bedeutung ansprechen.

Es war nun der letzte Theil meiner Arbeit, die Amidometaxylolsulfonsäure durch Reduction aus der Nitroverbindung herzustellen, sie genügend zu charakterisiren und endlich zu versuchen, sie in bekannter Weise durch die Diazoverbindung in eine Xylenolsulfonsäure überzuführen.

Als Reductionsmittel wandte ich Schwefelammonium in der Weise an, dass ich eine concentrirte Lösung des nitroxylolsulfonsauren Ammoniaks mit ungefähr dem gleichen Volumen Ammoniak vermischte und nun einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitete. Es liess sich bald eine schwache Erwärmung constatiren. Als nun die Flüssigkeit mit Gas gesättigt war, was daran erkannt wurde, dass beim Schütteln des verschlossenen Gefässes kein Gas mehr absorbirt wurde, liess ich das Gemisch in einer verstöpselten Flasche einen Tag stehen und dampfte es dann auf dem Wasserbade ab. Von dem ausgeschiedenen Schwefel wurde nun die Lösung des amidometaxylolsulfonsauren Ammoniaks abfiltrirt, und es entstand durch Salzsäure ein dicker, voluminöser Niederschlag, welcher schnell ausgewaschen und dann abgesaugt wurde. Aus wenig heissem Wasser, in dem der Niederschlag leicht löslich ist, erhielt ich die

Amidometaxylolsulfonsäure

$C_6 H_2 . NH_2 . (CH_3)_2 . SO_3H$

bei langsamem Erkalten in schönen, farblosen Nadeln. Sie ist bei 280° weder geschmolzen noch zersetzt, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und aromatischen Kohlenwasserstoffen schwer, in siedendem Wasser dagegen leicht löslich;

sie krystallisirt wie die Nitrometaxylolsulfonsäure ohne Krystallwasser.

0,2518 grm. freie Säure gaben nach der Will und Varrentrap'schen Methode 0,1263 grm. Pt., entsprechend 0,01786 grm. N.

Gefunden 7,10 %, berechnet 6,97 % N.

So schwer löslich, wie die freie Säure ist, so leicht löslich sind ihre Salze; sie zeichnen sich sämmtlich durch eine geringe Krystallisationsfähigkeit aus.

Amidometaxylolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 NH_2 . SO_3 Na + H_2 O$.

Es wurde durch Neutralisiren der freien Säure mit reinem kohlensaurem Natrium erhalten und krystallisirt aus ganz concentrirten Lösungen in schönen, farblosen Blättern, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind.

0,2506 grm. verloren bei 160° 0,0188 grm. H_2O und 0,1855 grm. wasserfreies Salz gaben beim Glühen mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak 0,0516 grm. $Na_2 SO_4$.

Gefunden 7,54 %, berechnet für $1H_2 O$ 7,47 % $H_2 O$ und
„ 10,18 %, „ 10,31 % Na.

Amidometaxylolsulfonsaures Calcium.

$(C_6 H_2 (CH_3)_2 NH_2 . SO_3)_2 Ca$.

Es wurde durch Kochen der Säurelösung mit reinem Calciumcarbonat dargestellt; in siedendem und kaltem Wasser ist es nahezu gleich löslich und scheidet sich daher beim Eindampfen in farblosen, mikroscopischen Blättchen ab. Das Salz ist wasserfrei.

0,1298 grm. gaben beim Glühen des aus ihnen dargestellten Calciumcarbonats 0,0168 grm. Ca O.

Gefunden 9,21 %, berechnet 9,09 %.

Die concentrirte, wässerige Lösung des Natriumsalzes gab mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und oxydul farb-

lose Niederschläge, welche in der Wärme nicht löslich waren und selbst bei längerem Kochen mit Ammoniak nicht verändert wurden. Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer färbte es sich in kurzer Zeit dunkelbraun, und nach einiger Zeit schieden sich dann grüngelbe, schlecht ausgebildete Nadeln ab.

Es wurde nun zur Darstellung der Diazoverbindung geschritten. Zu diesem Zweck wurde die freie Säure in wenig Wasser suspendirt, etwas reines Eis hineingethan, dann das Becherglas, in dem sich der Brei befand, auch in Eiswasser gestellt. Es wurde jetzt ein Strom von salpetriger Säure durchgeleitet, welche durch schwaches Erwärmen von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,30 mit arseniger Säure entwickelt wurde. Als noch etwas Amidoxylolsulfonsäure unangegriffen war, wurde die Lösung der Diazoverbindung von ihr abfiltrirt. Ein Versuch, dieselbe durch Alkohol auszufällen, führte zu keinem Resultat, ebenso wenig liess sich ein Niederschlag durch längeres Abkühlen auf 0^0 erhalten. Es wurde daher die Lösung im Becherglase gekocht, wo eine deutliche Stickstoffentwicklung wahrgenommen werden konnte. Nach einiger Zeit wurde die Säurelösung mit reinem kohlensaurem Baryt übersättigt und nun zur Krystallisation eingedampft. Auf diese Weise konnte aber kein anderes Salz erhalten werden, als salpetersaurer Baryt. Die Lösung wurde daher durch Alkohol gefällt, von dem Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Es enthielt nur sehr geringe Mengen von festen Bestandtheilen. Der Niederschlag, welcher dunkel gefärbt war, wurde jetzt wieder in Wasser gelöst; es zeigte sich, dass er hauptsächlich aus salpetersaurem Baryt bestand. In der letzten Mutterlauge, welche dunkelbraun gefärbt war und sich nach Art der Nitrokörper nicht durch Kochen mit Thierkohle entfärben liess, war zwar noch Baryum enthalten; es war aber auf keine Weise möglich, irgend ein Salz daraus zu erhalten, welches durch Krystallisiren hätte analysationsfähig gemacht werden können. Ein zweiter Versuch, welcher mit einer grösseren

Menge von Amidoxylolsulfonsäure angestellt wurde, ergab ganz dasselbe negative Resultat. Es wurde endlich noch eine Lösung des amidoxylolsulfonsauren Baryums mit genau der berechneten Menge salpetrigsauren Silbers gemischt und dann allmälig mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure versetzt und gekocht. Aber auch so wurde die Ueberführung der Amidosäure in eine Xylenolsulfonsäure nicht erreicht. Es ist daher anzunehmen, dass zwar die Amidogruppe in die Diazogruppe übergeführt wird, dass aber gleichzeitig die salpetrige Säure nitrirend wirkt.

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Professor Jacobsen, meinem hochverehrten Lehrer, für seinen anregenden Unterricht und die mir bei dieser Arbeit ertheilten, vorzüglichen Rathschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.